

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-339417
(43)Date of publication of application : 21.12.1993

(51)Int.Cl.

C08K 3/02
C08K 5/3492
C08K 5/49
C08L101/00

(21)Application number : 04-149741

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.06.1992

(72)Inventor : NISHIHARA HAJIME
MAEDA KATSUAKI

(54) LOW-VOLATILE FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION RESISTANT TO HEAT AND IMPACT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject resin composition excellent in low volatility, flame retardancy, good fluidity, heat resistance and impact resistance.

CONSTITUTION: The objective resin composition comprising (A) a thermoplastic resin, (B) a phosphorus-contg. flame retardant, an organophosphorus compound and/or red phosphorus, and (C) a triazine skeleton-contg. compound having a specific thermal decomposition temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.06.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2603029

[Date of registration] 29.01.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339417

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 K 3/02	K A B	7242-4 J		
5/3492	K B N	7242-4 J		
5/49	K B Y	7242-4 J		
C 08 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数1(全10頁)

(21)出願番号	特願平4-149741	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成4年(1992)6月10日	(72)発明者	西原一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	前田勝昭 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 低揮発性難燃耐熱耐衝撃性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 低揮発性、難燃性、良流動性、耐熱性及び耐衝撃性の優れた樹脂組成物を提供すること。

【構成】 (A) 熱可塑性樹脂、(B) 有機リン化合物及び/または赤リンである含リン難燃剤及び(C) 特定の熱分解温度のトリアジン骨格含有化合物を含有する低揮発性難燃耐熱耐衝撃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 热可塑性樹脂、(B) 有機リン化合物及び／または赤リンである含リン難燃剤、及び(C) トリアジン骨格含有化合物を含有する樹脂組成物であって、該(C) トリアジン骨格含有化合物の熱分解温度の指標である空気中での加熱試験(昇温速度10℃／分)において、10重量%減量する時の温度が300℃以上であることを特徴とする低揮発性難燃耐熱耐衝撃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は優れた難燃性を有する樹脂組成物に関する。更に詳しくは、低揮発性、難燃性、良流動性、耐熱性及び耐衝撃性の優れた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 热可塑性樹脂は、ガラス等の無機物に比較して成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されるに至っている。近年、かかる分野で使用されるプラスチック材料に対し、安全上の問題から、難燃性の要求が高まってきており、種々の難燃性規格が定められている。易燃性のかかる樹脂に難燃性を付与する方法として、種々の方法が提案されているが、ごく一般的には、難燃効果の高い臭素化合物などのハロゲン化合物、及び必要に応じ酸化アンチモンを樹脂に添加する方法が採用されている。臭素化合物としては、テカプロモジフェニルエーテル、テトラプロモビスフェノールA、プロム化フタルイミドなどの核臭素置換芳香族化合物が知られているが、これらの難燃剤の添加による方法は優れた難燃性が得られるものの、衝撃強度や熱変形温度が低下し、場合によっては難燃剤が樹脂の成形品表面にブリード・アウトして成形品外観を悪化させたりするなどの問題を有していた。更にまた樹脂の成形時に、ハロゲン化合物の熱分解により、人体に有害なガスを発生したり、金型及びスクリューを腐蝕するなどの問題を有していた。

【0003】 このためハロゲン化合物を用いないで難燃化する方法が検討されている。かかる方法として、樹脂に水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水和金属化合物を添加する方法が知られているが、充分な難燃性を得るために、上記水和金属化合物を多量に添加する必要があり、樹脂本来の特性が失われるという欠点を有していた。

【0004】 一方、このような水和金属化合物を用いない方法として、ビニル芳香族樹脂、ポリフェニレンエーテル、有機リン化合物、トリアジン及び／又はその誘導体より選ばれる含空素化合物よりなる難燃性樹脂組成物(特開昭54-38348号公報、特開昭54-38349号公報、欧州特許第311,909号明細書)、A

10

20

30

40

50

B S樹脂に赤リン、メラミン、熱架橋硬化性樹脂を配合してなる難燃性樹脂組成物(特開昭61-291643号公報)が提案されている。しかしながら、上記特開昭54-38348号公報、特開昭54-38349号公報、欧州特許第311,909号明細書、及び特開昭61-291643号公報に記載の樹脂組成物は、いずれもハロゲン化合物を用いない有用な難燃性樹脂材料ではあるが、流動性の低いポリフェニレンエーテルを主体としているため、樹脂組成物の成形性が劣るという問題があった。

【0005】 そして更には、トリアジン骨格含有化合物の一つであるメラミンは、昇華性を有し射出成形時に金型に粉体状に付着する(モールドディポジット)という問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち低揮発性、難燃性、良流動性、耐熱性及び耐衝撃性の優れた樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を達成するための手段】 本発明者らは難燃性樹脂組成物の低揮発化を鋭意検討した結果、従来の(A) 热可塑性樹脂と(B) 含リン難燃剤に対して、特定の熱安定性を有する(C) トリアジン骨格含有化合物を組み合わせることにより、驚くべきことに難燃性、良流動性、耐熱性及び耐衝撃性を保持しつつ、耐揮発性を飛躍的に向上させることができることを見出し、本発明に到達した。

【0008】 即ち、本発明は、(A) 热可塑性樹脂、(B) 有機リン化合物及び／または赤リンである含リン難燃剤、及び(C) トリアジン骨格含有化合物を含有する樹脂組成物であって、該(C) トリアジン骨格含有化合物の熱分解温度の指標である空気中での加熱試験(昇温速度10℃／分)において、10重量%減量する時の温度が300℃以上であることを特徴とする低揮発性難燃耐熱耐衝撃性樹脂組成物である。

【0009】 以下、本発明を詳しく説明する。本発明の樹脂組成物は、(A) 热可塑性樹脂と、(B) 含リン難燃剤と、特定の熱安定性を有する(C) トリアジン骨格含有化合物を含有し、そのいずれを欠いても発明の目的を達成することができない。上記(A) 成分は成形用樹脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担い、(B) 成分は(C) 成分と共に(A) 成分に対して難燃性を付与するための成分である。

【0010】 ここで、(C) 成分は(B) 成分の難燃助剤として作用するが、空気中での加熱試験(昇温速度10℃／分)において、10重量%減量する時の温度が300℃以上であることが必須である。それが300℃未満のトリアジン骨格含有化合物を用いると射出成形時に粉体状に金型付着を起こす。本発明の上記(A) 成分の

熱可塑性樹脂とは、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリフェニレンエーテル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の熱可塑性樹脂である。ここで、特に熱可塑性樹脂としてポリスチレン系熱可塑性樹脂が好ましく、更にはゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルとのポリマー blend 体がより好ましい。

【0011】本発明の上記(A)成分のゴム変性スチレン系樹脂とは、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなるグラフト重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。

【0012】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)等が挙げられる。ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度(T_g)が-30°C以下であることが必要であり、-30°Cを越えると耐衝撃性が低下する。

【0013】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(EPM)等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0014】上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族*

*ビニル単量体とは、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2, 4, 5-トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0015】また、ゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じ、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要のある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。そして、blend時の溶融粘度を低下させる必要のある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、重合体組成物の耐熱性を更に高める必要のある場合は、 α -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0~40重量%である。

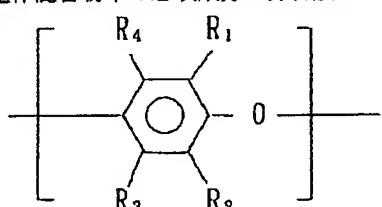
【0016】本発明のゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム状重合体は、好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲外では、目的とする重合体組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが取れなくなる。更には、スチレン系重合体のゴム粒子径は、0.1~5.0 μ mが好ましく、特に0.2~3.0 μ mが好適である。上記範囲外では、耐衝撃性が低下する傾向を生ずる。

【0017】本発明の(A)成分のポリフェニレンエーテル(以下PPEと略称する。)とは、下記式で示される結合単位からなるホモ重合体及び/又は共重合体である。

【0018】

【化1】

..... (1)



【0019】但し、R₁、R₂、R₃、R₄は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なっていてもよい。このPPEの具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でも、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。かかるPPEの製造方法は特に限定されるものではな

く、例えば、米国特許第3,306,874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば、2,6キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3,306,875号明細書、米国特許第3,257,357号明細書、米国特許第3,257,358号明細書及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記PPEの還元粘度(0.5g

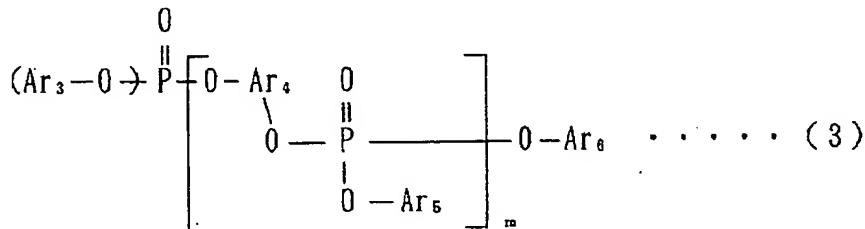
／デシリットル、クロロフォルム溶液、30℃測定)は、0.20~0.7デシリットル/gの範囲にあることが好ましく、0.30~0.60デシリットル/gの範囲にあることがより好ましい。PPEの還元粘度に関する上記要件を満たすための手段としては、前記PPEの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0020】本発明の(B)成分は、有機リン化合物及び／又は赤リンである含リン難燃剤である。上記有機リン化合物とは、例えば、ホスфин、ホスфинオキシド、ビホスфин、ホスホニウム塩、ホスфин酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等を挙げることができる。より具体的には、トリフェニルfosfate、メチルネオベンチルfosfate、ベンタエリスリトールジエチルジfosfate、メチルネオベンチルfosfate、ベンタエリスリトールジフェニルジfosfate*



【0023】

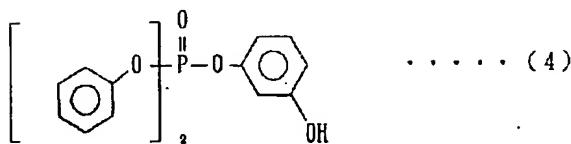
※20※【化3】



【0024】(但し、Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄、Ar₅、Ar₆はフェニル基、キシレニル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基から選ばれる芳香族基であり、(B)リン酸エステル中に少なくとも1個のヒドロキシル基が上記芳香族基に置換されている。また、nは0~3の整数を表わし、mは1以上の整数を表わす。)本発明の上記ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルの中でも特に、下記式のジフェニルレゾルシニルfosfateが好ましく、その製造方法は、例えば特開平1-223158号公報に開示されており、フェノール、ヒドロキシフェノール、塩化アルミニウム及びオキシ塩化リンの反応により得られる。

【0025】

【化4】



【0026】又、本発明の(B)成分中の赤リンとは、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化

*ト、ジシクロベンチルハイポジfosfate、ジネオベンチルハイポfosfate、フェニルピロカテールfosfate、エチルピロカテールfosfate、ジピロカテールハイポジfosfateなどを挙げることができる。

【0021】ここで特にヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルが好ましく、上記ヒドロキシル基を含有していない有機リン化合物と併用してもよい。上記、ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルとは、トリクレジルホスフェートやトリフェニルホスフェートやそれらの縮合リン酸エステル等に1個または2個以上のフェノール性水酸基を含有したリン酸エステルであり、例えば下記の化合物である。

【0022】

【化2】

チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる皮膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜の上に熱硬化性樹脂の皮膜で二重に被覆処理されたものなども好適に用いることができる。

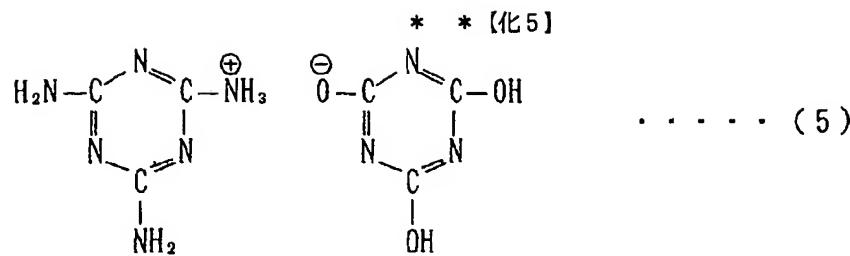
【0027】本発明の(C)成分のトリアジン骨格含有化合物は、(B)含リン難燃剤の難燃助剤として一層の難燃性を向上させるための成分であり、空気中での加熱試験(昇温速度10℃/分)において、10重量%減量する時の温度が300℃以上であることが必須である。上記温度が300℃未満では射出成形時に金型にトリアジン骨格含有化合物が付着し工業的使用が狭められる。

【0028】本発明の(C)成分のトリアジン骨格含有化合物の具体例としては、下記式に示すメラミンシアヌレート(式5)、メラミンホスフェート(式6)、メラム(式7)、メレム(式8)、メロン(600℃以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物)、サクシノグアナミン(式9)、メラミン樹脂(式10)、B Tレジン(式11)等を挙げることができる。

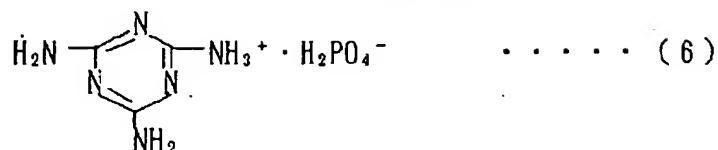
7

8

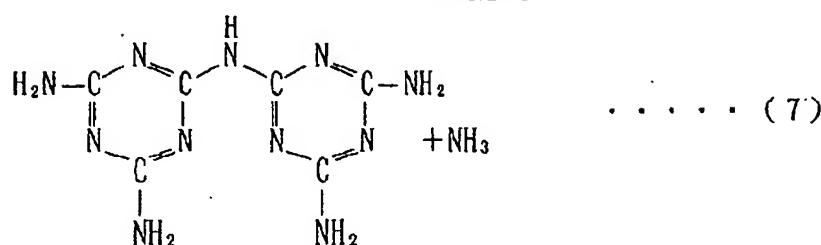
[0029]



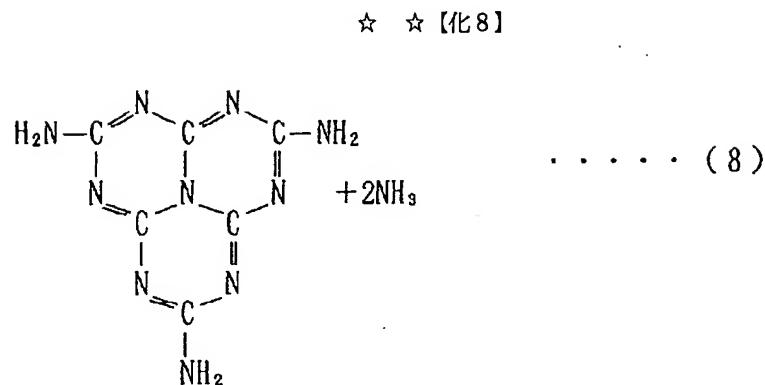
[0030]



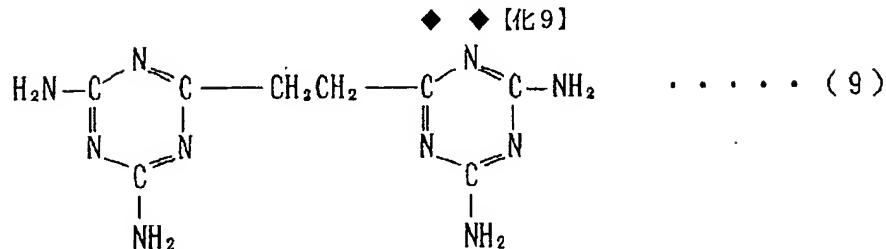
[0031]



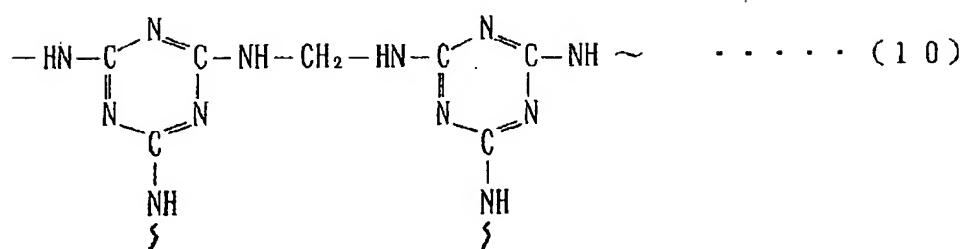
[0032]



[0033]

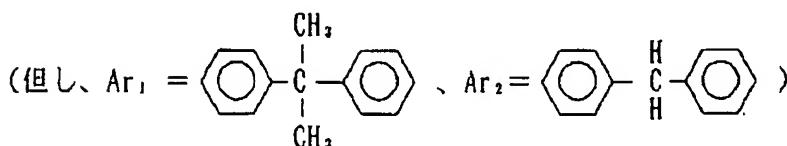
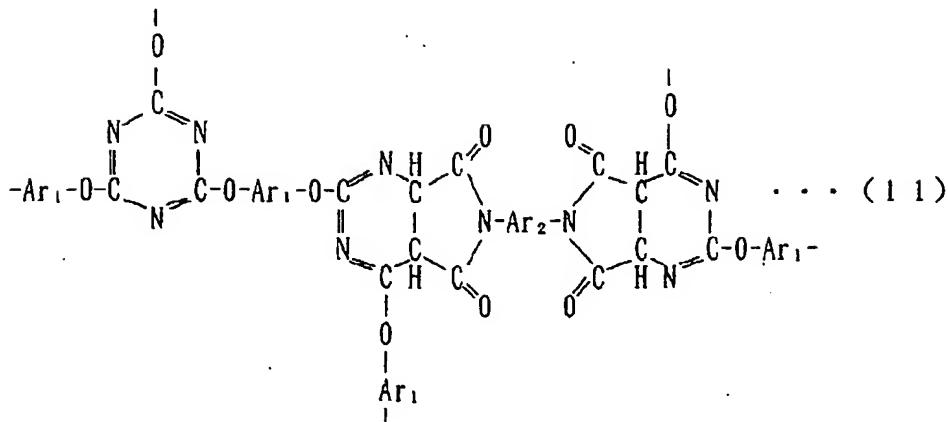


[0034]



【0035】

* * 【化11】



【0036】また、本発明の樹脂組成物の流動性を向上させる必要のある場合には、(D)高級脂肪酸アミド化合物を配合することができ、それは高級脂肪酸と、(I)ジアミン類または(ロ)アミノアルコール類との反応物である。ここで、高級脂肪酸とは炭素数11～21のアルキル基またはアルケニル基を有する脂肪酸であり、特にステアリン酸が好ましい。

【0037】また、上記ジアミン類とは炭素数2～10の炭化水素のジアミン類であり、特にエチレンジアミンが好ましい。更には、上記アミノアルコール類とは炭素数2～10の炭化水素のアミノアルコール類であり、例えばモノエタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール等が挙げられる。

【0038】本発明の(D)成分の高級脂肪酸アミド化合物としては特に、エチレン・ビス・ステアリルアミド(Ethylene bis stearamide)が好ましく、難燃性と耐熱性と耐衝撃性を保持しつつ、流動性を向上させる。本発明の樹脂組成物を構成する(A)熱可塑性樹脂と(B)含リン難燃剤と(C)トリアジン骨格含有化合物と(D)高級脂肪酸アミド化合物との量比については、(A)が50～80重量%、(B)が1～45重量%、(C)が1～30重量%、(D)が0～20重量%の範囲にあることが好ましい。上記範囲外では、耐揮発性、難燃性、耐衝撃性、耐熱性及び流動性のバランスが取れなくなる傾向にある。

【0039】本発明の樹脂組成物は、上記各成分を市販の単軸押出機あるいは、二軸押出機などで例えば溶融混練することなどにより得られるが、その際にBHT等の酸化防止剤、紫外線吸収剤、錫系熱安定剤、難燃剤、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛等の滑剤、充填剤、補強剤、染料、顔料等を必要に応じて添加することができる。

【0040】このようにして得られた本発明の組成物を例えれば、射出成形または押出成形することにより、耐揮発性、難燃性、流動性と耐衝撃性と耐熱性の優れた成形品が得られる。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。なお、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機器を用いて行った。

(1) ゴム重量平均粒子径；ゴム変性スチレン系樹脂の重量平均粒子径は、樹脂組成物の超薄切片法により撮影した透過型電子顕微鏡写真中のブタジエン系重合体粒子径を求め、次式により算出する。

【0042】

$$\text{重量平均粒子径} = \sum N_i \cdot D_i^4 / \sum N_i \cdot D_i^3$$

(ここに N_i は、粒子径が D_i であるブタジエン系重合体粒子の個数である。)

(2) 還元粘度 η_{sp}/c

ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18ミリリットルとメタノール2ミリリットルの混合溶媒を加え、25℃で2時間振盪し、5℃、18000rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0043】このようにして得られた樹脂0.1gをトルエンに溶解し、濃度0.5g/デシリットルの溶液とし、この溶液10ミリリットルをキャノン-フェンスケ型粘度計に入れ、30℃でこの溶液流下秒数 t_1 を測定した。一方、別に同じ粘度計で純トルエンの流下秒数 t_0 を測定し、以下の式により算出した。

$$\eta_{sp}/c = \{t_1 / (t_0 - 1)\} / c$$

(C:ポリマー濃度g/デシリットル)

50 (3) 挥発性

11

島津熱分析装置DT-40を用いて、空気気流下、10°C/分で昇温し、10重量%重量減少する温度を組成物の揮発性の尺度とした。

(4) アイソット衝撃強度；ASTM-D256に準拠した方法で23°Cで測定した。(Vノッチ、1/8インチ試験片)

(5) ビカット軟化温度；ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

(6) メルトフローレイト(MFR)：流動性の指標でASTM-D-1238に準拠した方法で測定した。荷重5Kg、溶融温度200°Cの条件で10分間あたりの押出量(g/10min.)から求めた。

(7) 難燃性及びドリップ性

*

ボリブタジエン	10.5	重量%
スチレン	74.2	"
エチルベンゼン	15.0	"
α -メチルスチレン2量体	0.27	"
1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン	0.03	"

次いで、上記混合液を攪拌機付の直列4段式反応機に連続的に送液して、第1段は攪拌数190rpm、126°C、第2段は50rpm、133°C、第3段は20rpm、140°C、第4段は20rpm、155°Cで重合を行なった。引き続きこの固形分73%の重合液を脱揮装置に導き、未反応单量体及び溶媒を除去し、ゴム変性スチレン樹脂を得た(HIPS-1と称する)。得られたゴム変性スチレン樹脂を分析した結果、ゴム含量は14重量%、ゴムの重量平均粒子径は2.4μm、還元粘度ηsp/cは0.53デシリットル/gであった。

【0046】② ポリスチレン(GPPS)

市販のポリスチレン(旭化成工業(株)製商品名スタイロン680(GPPSと称する)を用いた。

③ ポリフェニレンエーテル(PPE)の製造

酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジ-*n*-ブチルアミン1110g、及びトルエン20リットル、*n*-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に2,6-キシリノール8.75kgを溶解して反応機に仕込んだ。攪拌しながら反応機内部に酸素を吹き込み続け、内温を30°Cに制御しながら180分間重合を行なった。重合終了後、析出したポリマーをろ別した。これにメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテルを得た(PPEと称する)。還元粘度は0.55デシリ

12

*UL-94に準拠したVB(Vertical Burning)法により評価した(1/8インチ及び1/2インチ試験片での評価)。

【0044】

【実施例1】

(イ) 热可塑性樹脂の製造

① ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS)の製造
ボリブタジエン[(シス1,4結合/トランス1,4結合/ビニル1,2結合重量比=95/2/3)(日本ゼオン(株)製、商品名Nipol 1220SL)]を、以下の混合液に溶解し、均一な溶液とした。

【0045】

ボリブタジエン	10.5	重量%
スチレン	74.2	"
エチルベンゼン	15.0	"
α -メチルスチレン2量体	0.27	"
1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン	0.03	"

20 ットル/gであった。

【0047】また、このPPEとポリスチレン(旭化成工業(株)製商品名スタイロン685)を重量比で70/30で混合し、2軸押出機で350°Cで溶融押出を行なった。得られたペレットをPPE-MBと称する。

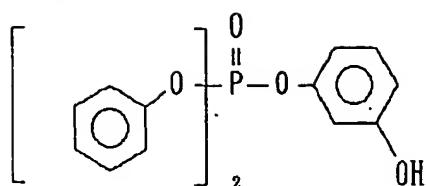
(ロ) 有機リン化合物(ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルを含有した有機リン化合物)の製造

フェノール122.7重量部(モル比2.0)、塩化アルミニウム0.87重量部(モル比0.01)をプラスコに取り90°Cでオキシ塩化リン100重量部(モル比1.0)を1時間かけて滴下した。生成した中間体にレゾルシン71.7重量部(モル比1.0)を加え更に反応させた。反応を完結させるために、徐々に昇温し最終的には180°Cまで温度を上げてエステル化を完了させた。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素分を除去してリン酸エステル混合物(以下FRと称する)を得た。この混合物をGPC(ゲルバーミエーションクロマトグラフィー)により分析したところ、下記式4で示されるジフェニルレゾルシニルホスフェート(以下TPP-OHと称する)と下記式12で示されるトリフェニルホスフェート(以下TPPと称する)と、芳香族縮合リン酸エステル(以下TPPダイマーと称する)からなり、重量比がそれぞれ54.2/18.3/27.5であった。

【0048】

【化12】

13

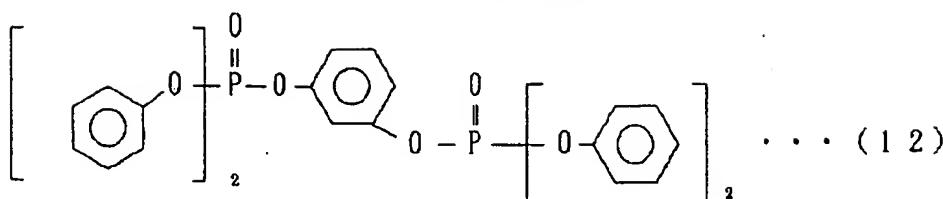


..... (4)

14

【0049】

* * 【化13】



..... (12)

【0050】 (ハ) トリアジン骨格含有化合物

トリアジン骨格含有化合物として市販のメラミンシアヌレート〔日産化学(株) 製商品名 MC 610 (MCと称する)〕を用いた。また、上記MCの10重量%減量温度は351.8℃であった。

(二) 高級脂肪酸アミド

高級脂肪酸アミドとして、市販のエチレンビスステアリルアミド〔花王(株) 製商品名花王ワックスEB FFを用いた (EBSと称する)〕。

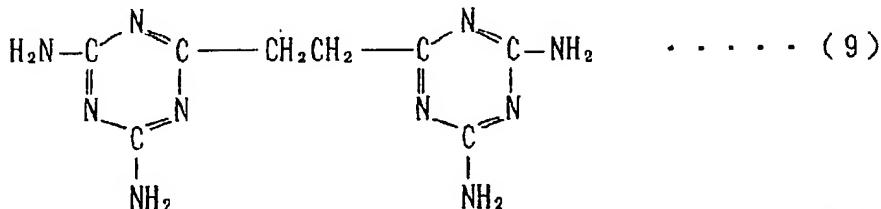
(ホ) 組成物の調製及び評価

上記HIPS-1/GPPS/PPE-MB/FR/MC/EBSを重量比で50/21/29/18/14/2の比率で機械的に混合し、東洋精機製作所製ラボプラストミルを用いて、溶融温度250℃回転数50 rpmで5分間溶融した。このようにして得られた重合体組成物から加熱プレスにより1/8インチ厚の試験片を作製し、難燃性、揮発性ビカット軟化温度、アイソット衝撃強さ及びメルトフローレイト(MFR)の評価を行った。表1にその結果を示す。

【0051】また一方では、上記樹脂組成物を30mmφの2軸押出機(ナカタニ機械(株) 製型式AS30)で260℃で溶融押出し、ペレットを作製した。このようにして得られたペレットを射出成形機(東芝機械(株) 製型式IS80A)でシリンダー温度230℃、金型温度20℃、射出時間10秒、冷却時間15秒の条件で連続的に運転し、50ショット後の金型表面を観察した。表1に示したように本発明の樹脂組成物を用いると金型表面に付着物は見られなかった。

【0052】

※



..... (9)

【0056】 (ロ) 組成物の調整及び評価

実施例1において、MCの代わりに上記SGを用いること50の結果を示す。

と以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にそ

の結果を示す。

※【実施例2】

(イ) トリアジン骨格含有化合物(SG)の製造
サクシノニトリル($\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$)100重量部(モル比1)と下記式13で示されるジシアンジアミド231重量部(モル比2.2)とポリエチレングリコールモノエチルエーテル1690重量部をフラスコに取り115~124℃で加熱溶解した(溶液I)。一方、85重量%の水酸化カリウム25.4重量部を、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル185重量部に50℃で溶解した溶液を上記溶液Iに10~15分で滴下し、120~124℃で3時間反応したところ結晶が析出した。

【0053】

【化14】



..... (13)

【0054】次いで、この反応液を80~90℃で熱時濾過し、更にポリエチレングリコールモノエチルエーテルで充分に洗浄後、ホモジナイザーで粉碎し真空乾燥を行なった。このようにして得られた下記式9で示されるサクシノグアナミン(以後SGと称する)の収率は90.0%であった。また上記SGの10重量%減量温度は391.9℃であった。

40 【0055】

【化15】

と以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にそ

の結果を示す。

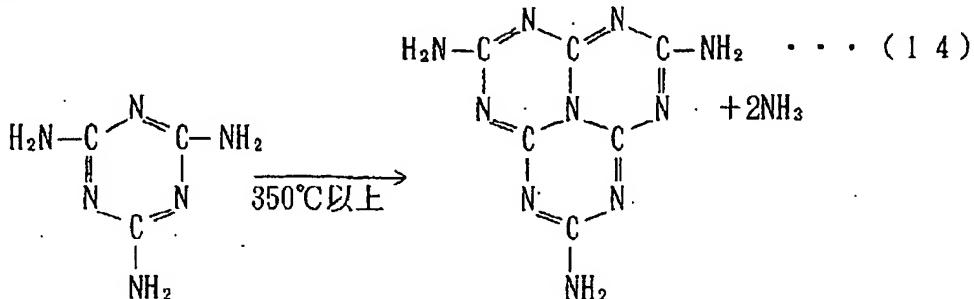
【0057】

【実施例3】

(イ) トリアジン骨格含有化合物(メレム)

トリアジン骨格含有化合物として下記式14で示される

メラミンの熱分解反応によって得られたメレム(日産化*)



【0059】(口)組成物の調整及び評価

実施例1において、MCの代わりに上記メレムを用いること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。

【0060】

【実施例4】

(イ) トリアジン骨格含有化合物(メロン)

トリアジン骨格含有化合物としてメラミンの熱分解反応によって得られたメロン(日産化学(株)製)を用いた。また上記メロンの10重量%減量温度は522.1°Cであった。

(口)組成物の調整及び評価

実施例1において、MCの代わりに上記メロンを用いること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。

【0061】

【比較例1】実施例1において、MCを用いないこと以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。表1によると、トリアジン骨格含有化合物を用いないと難燃性が劣ることが分かる。

【0062】

【比較例2】

(イ) トリアジン骨格含有化合物(メラミン)

トリアジン骨格含有化合物として、市販のメラミン[三井東圧化学(株)製(MLと称する)]を用いた。また上記メラミンの10重量%減量温度は276.4°Cであった。

(口)組成物の調整及び評価

実施例1において、MCの代わりに上記MLを用いること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。また表1に示したようにトリアジン骨格含有化合物としてメラミンを用いると、射出成形時に金型表面に白色粉体が多数付着していた。

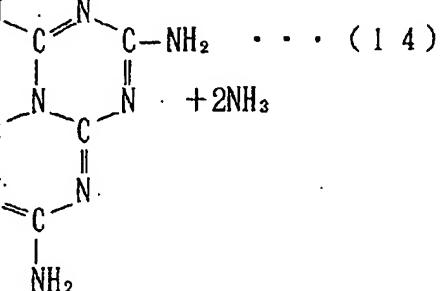
【0063】

【実施例5】実施例1において、樹脂組成物をHIPS-1/PPE-MB/FR/MC/EBS=74/26

*学(株)製を用いた。また上記メレムの10重量%減量温度は369.3°Cであった。

【0058】

【化16】



/19/15(重量比)に変更すること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。

【0064】

【実施例6】実施例1において、樹脂組成物をHIPS-1/PPE-MB/FR/MC/EBS=77/23/19/15/2(重量比)に変更すること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。

【0065】

【実施例7】実施例5において、MCの代わりにSGを用いること以外、実施例5と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。

【0066】

【実施例8】実施例6において、MCの代わりにSGを用いること以外、実施例6と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。

30 30

【0067】

【実施例9】

(イ)ゴム変性スチレン系樹脂

実施例1のHIPS-1の製造において、ミネラルオイル(流動パラフィン)(松村石油研究所(株)製、商品名スモイルPS-260)を樹脂成分中に2重量%添加すること以外、HIPS-1と同一の重合を行なった。

(HIPS-2と称する)

(口)含リン難燃剤

含リン難燃剤として、実施例1の有機リン化合物FRと共に赤リン粉末(燐化学工業(株)製、商品名ノーバエクセル150(RPと称する))を併用する。

(ハ)組成物の調整及び評価

実施例1において、樹脂組成物を上記HIPS-2/PPE-MB/FR/RP/MC/EBS=80/20/20/0.8/16/2(重量比)に変更すること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。

【0068】

【表1】

例	組成物						UL94-VB法による 燃焼テスト			揮発性テスト		
	(1) 熟成性樹脂 ゴム接着性 系樹脂 (HIPS)	(2) 合成樹脂 ポリスチレン (GPPS)	(3) 有機リン 化合物 (PPE-MB)	(C) リアジン 骨格含有化合物 (RP)	(D) 高吸 水性 樹脂 (EBC)	10重量% 溶離温度 (℃)	耐 火 焰 下 (色)	耐 高 温 (色)	判定	MFR (g/10分) (kg-cm (kg/cm)	ヒカル 化 度 (℃)	10重量% 溶離 温度 (℃)
実施例 1 (HIPS-1)	5.0 (HIPS-1)	2.1 (HIPS-1)	2.9 (HIPS-1)	1.8 (HIPS-1)	0 (HIPS-1)	14.4* (SC)	351.8 (MC)	2 (EBC)	3.5 (色)	Y-0 (色)	3.5 (色)	104.3 (色)
実施例 2 (HIPS-1)	5.0 (HIPS-1)	2.1 (HIPS-1)	2.9 (HIPS-1)	1.8 (HIPS-1)	0 (HIPS-1)	14.4* (SC)	391.9 (MC)	2 (EBC)	3.5 (色)	Y-0 (色)	4.0 (色)	104.2 (色)
実施例 3 (HIPS-1)	5.0 (HIPS-1)	2.1 (HIPS-1)	2.9 (HIPS-1)	1.8 (HIPS-1)	0 (HIPS-1)	14 (MC)	363.3 (MC)	2 (EBC)	4.5 (色)	Y-0 (色)	5.1 (色)	103.2 (色)
実施例 4 (HIPS-1)	5.0 (HIPS-1)	2.1 (HIPS-1)	2.9 (HIPS-1)	1.8 (HIPS-1)	0 (HIPS-1)	14 (MC)	522.1 (MC)	2 (EBC)	4.2 (色)	Y-0 (色)	3.4 (色)	5.2 (色)
比較例 1 (HIPS-1)	5.0 (HIPS-1)	2.1 (HIPS-1)	2.9 (HIPS-1)	1.8 (HIPS-1)	0 (HIPS-1)	— (HIPS-1)	— (HIPS-1)	— (HIPS-1)	2 (EBC)	Y-2 (色)	4.8 (色)	6.8 (色)
比較例 2 (HIPS-1)	5.0 (HIPS-1)	2.1 (HIPS-1)	2.9 (HIPS-1)	1.8 (HIPS-1)	0 (HIPS-1)	14.4* (SC)	276.4 (MC)	2 (EBC)	2.7 (色)	Y-0 (色)	3.7 (色)	104.0 (色)
実施例 5 (HIPS-1)	7.4 (HIPS-1)	0 (HIPS-1)	2.6 (HIPS-1)	1.9 (HIPS-1)	0 (HIPS-1)	15.4* (SC)	351.8 (MC)	2 (EBC)	4.0 (色)	Y-0 (色)	3.7 (色)	8.0 (色)
実施例 6 (HIPS-1)	7.7 (HIPS-1)	0 (HIPS-1)	2.3 (HIPS-1)	1.9 (HIPS-1)	0 (HIPS-1)	15.4* (SC)	351.8 (MC)	2 (EBC)	4.5 (色)	Y-0 (色)	4.6 (色)	7.5 (色)
実施例 7 (HIPS-1)	7.4 (HIPS-1)	0 (HIPS-1)	2.5 (HIPS-1)	1.9 (HIPS-1)	0 (HIPS-1)	15.4* (SC)	391.9 (MC)	2 (EBC)	4.0 (色)	Y-0 (色)	4.1 (色)	6.8 (色)
実施例 8 (HIPS-1)	7.7 (HIPS-1)	0 (HIPS-1)	2.3 (HIPS-1)	1.9 (HIPS-1)	0 (HIPS-1)	15.4* (SC)	391.9 (MC)	2 (EBC)	5.0 (色)	Y-0 (色)	4.8 (色)	6.3 (色)
実施例 9 (HIPS-2)	8.0 (HIPS-2)	0 (HIPS-2)	2.0 (HIPS-2)	2.0 (HIPS-2)	0.8 (HIPS-2)	16.4* (SC)	351.8 (MC)	2 (EBC)	3.9 (色)	Y-0 (色)	9.4 (色)	94.1 (色)

*1 IC : メラミンシアスレート
*2 SC : サクシングアナミン
*3 MC : メラミン

【0069】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、低揮発性、難燃性、良流動性、耐熱性及び耐衝撃性の優れた樹脂組成物

である。この組成物は、家電部品、OA機器部品等に好適であり、特に揮発性が少ないために射出成形時の金型付着物がなく、これら産業界に果たす役割は大きい。